

REVERSIBLE MULTICOLOR THERMAL RECORDING MATERIAL

Patent number: JP2002059654
Publication date: 2002-02-26
Inventor: MARUYAMA ATSUSHI
Applicant: MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
Classification:
- international: B41M5/26
- european:
Application number: JP20000251897 20000823
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP2002059654

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a reversible multicolor thermal recording material which enables formation and erasure of an image in an excellent contrast and can hold the image being stable with time in an environment of daily life.

SOLUTION: The reversible multicolor thermal recording material is prepared by providing on a substrate a reversible thermally coloring composition for which a generally colorless or light-colored electron donating dye precursor and an electron accepting compound are used and which can form a state of coloring and a state of color erasure relatively according to a difference in a heating temperature and/or a cooling speed after heating. In the material, the substrate has a hollow polyester structure.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2002-59654

(P 2002-59654A)

(43) 公開日 平成14年2月26日 (2002. 2. 26)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
B 4 1 M	5/26	B 4 1 M 5/18	H 2H026
			D
			1 0 1 A

審査請求 未請求 請求項の数 3

O L

(全 1 4 頁)

(21) 出願番号 特願2000-251897 (P2000-251897)

(22) 出願日 平成12年8月23日 (2000. 8. 23)

(71) 出願人 000005980

三菱製紙株式会社

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

(72) 発明者 丸山 淳

東京都千代田区丸の内3丁目4番2号三菱製

紙株式会社内

F ターム (参考) 2H026 AA09 AA11 EE05 FF15 FF25

(54) 【発明の名称】 可逆性多色感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 良好なコントラストで画像の形成・消去が可能で、日常生活の環境下で経時的に安定な画像を保持可能な可逆性多色感熱記録材料を提供することである。

【解決手段】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色状態と消色状態を形成しうる可逆性感熱発色組成物を支持体上に設けてなる可逆性多色感熱記録材料において、該支持体が中空ポリエステル構造であることを特徴とする可逆性多色感熱記録材料。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物を用い、加熱温度および／または加熱後の冷却速度の違いにより相対的に発色状態と消色状態を形成しうる、発色色調の異なる 2 種以上の可逆性感熱発色組成物を支持体上の同一面に積層して設けられる可逆性多色感熱記録材料において、該支持体が中空ポリエステル構造であることを特徴とする可逆性多色感熱記録材料。

【請求項 2】 上記可逆性感熱発色組成物と支持体の間にアンダーコート層を有することを特徴とする請求項 1 記載の可逆性多色感熱記録材料。

【請求項 3】 一方の面に磁気記録層を設けて成るシートの、それとは異なる他方の面と請求項 1 または 2 記載の可逆性多色感熱記録材料の該可逆性感熱発色組成物を設けた面とは異なる面とを貼り合わせたことを特徴とする可逆性多色感熱記録材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、加熱エネルギーの制御により画像形成及び消去が可能な可逆性多色感熱記録材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】感熱記録材料は一般に支持体上に電子供与性の通常無色ないし淡色の染料前駆体（以下、ロイコ染料ともいう）と電子受容性化合物（以下顕色剤ともいう）とを主成分とする感熱記録層を設けたものであり、熱ヘッド、熱ペン、レーザー光等で加熱することにより、染料前駆体と顕色剤とが瞬時反応し記録画像が得られるもので、特公昭 43-4160 号、特公昭 45-14039 号公報等に開示されている。

【0003】一般にこのような感熱記録材料は、一度画像を形成するとその部分を消去して再び画像形成前の状態に戻すことは不可能であるため、さらに情報を記録する場合には画像が未形成の部分に追記するしかなかった。このため感熱記録部分の面積が限られている場合には、記録可能な情報が制限され必要な情報を全て記録できないという問題が生じていた。

【0004】近年、このような問題に対処するため画像形成・画像消去が繰り返して可能な可逆性感熱記録材料が考案されており、例えば、特開昭 54-119377 号公報、特開昭 63-39377 号公報、特開昭 63-41186 号公報では、樹脂母材とこの樹脂母材中に分散された有機低分子から構成された感熱記録材料が記載されている。しかしこの方法は、熱エネルギーによって感熱記録材料の透明度を可逆的に変化させる物であるため、画像形成部と画像未形成部のコントラストが不十分である。

【0005】また、特開昭 50-81157 号公報、特開昭 50-105555 号公報に記載された方法におい

ては、形成する画像は環境温度に従って変化するものであるため、画像形成状態と消去状態を保持する温度が異なっており、常温下ではこの 2 つの状態を任意の期間保持することが出来ない。

【0006】さらに、特開昭 59-120492 号公報には、呈色成分のヒステリシス特性を利用し、記録材料をヒステリシス温度域に保つことにより画像形成状態・消去状態を維持する方法が記載されているが、この方法では画像形成及び消去に加熱源と冷却源が必要な上、画像の形成状態及び消去状態を保持できる温度領域がヒステリシス温度領域内に限られる欠点を有しており、日常生活の温度環境で使用するには未だ不十分である。

【0007】一方、特開平 2-188293 号公報、特開平 2-188294 号公報、国際公開番号 WO90/11898 号には、ロイコ染料と加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる顕減色剤から構成される可逆性感熱記録媒体が記載されている。顕減色剤は、ロイコ染料を発色させる酸性基と、発色したロイコ染料を消色させる塩基性基を有する両性化合物で、熱エネルギーの制御により酸性基による発色作用または塩基性基による消色作用の一方を優先的に発生させ、発色と消色を行うものである。しかしこの方法では、熱エネルギーの制御のみで完全に発色反応と消色反応を切り換えることは不可能で、両反応がある割合で同時に起こるため、十分な発色濃度が得られず、また、消色が完全には行えない。そのため十分な画像のコントラストが得られない。また、塩基性基の消色作用は常温で発色部にも作用するため、経時的に発色部の濃度が低下する現象が避けられない。そして、特開平 5-124360 号公報には加熱によりロイコ染料を発色及び消色させる可逆性感熱記録媒体が記載されており、電子受容性化合物として有機リン酸化合物、 α -ヒドロキシ脂肪族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸及び炭素数 12 以上の脂肪族基を有するアルキルチオフェノール、アルキルオキシフェノール、アルキルカルバモイルフェノール、没食子酸アルキルエステルなどの特定のフェノール化合物が例示されている。しかし、この記録媒体でもやはり発色濃度が低い、または、消色が不完全という二つの問題を同時に解決することはできないし、更にその画像の経時的安定性においても実用上満足すべきものがない。

【0008】本出願人は、先に特開平 7-108761 号公報、同 7-179043 号公報、および同 7-214907 号公報等において、電子受容性化合物として特定の連結基を持ったフェノール化合物が発消色コントラスト、画像の経時安定性および高速消去性に優れていることを示した。

【0009】一方、従来から多色感熱記録に対する要望が大きく、最近になって二色感熱記録材料が実用化の域に達してきている。この二色感熱記録材料は、支持体上に異なった発色色調を持つ組成物を積層させ、それぞれ

を低温エネルギーと高温エネルギーで画像形成する方法を採用している。さらに詳しくは、低温発色画像に高温発色画像を加色する混色型と、高温発色画像を得ると同時に低温発色画像を適当な消去剤を用いて消去してしまう消色型の二種類の方法によって達成されている。しかし、加色型では高温発色画像が低温発色画像を十分に隠蔽できる色調でない限り、コントラストの良い二色画像は得られないし、また消色型では発色色調の組み合わせこそ自由であるが、消去剤を用いるがため発消色コントラスト、画像の経時安定性等の点に問題があった。

【0010】最近になって、多色感熱記録材料へのアプローチに可逆性感熱発色組成物を利用した方法も提案されている。特開平6-79970号公報、同6-305247号公報によれば、消色開始温度の異なる二種類以上の可逆性感熱発色組成物を設け、全ての混合色を形成した後に、適当な温度によって一部の画像を消去し、任意の混色あるいは単色の画像を得るといったものが記載されている。しかしこの記録媒体では、消去開始温度の差別化を電子受容性化合物のアルキル基の長さに依存しているため、アルキル基が短い低温消去層の発消色コントラスト、あるいは画像の経時安定性に問題がある。また、画像形成方法が全発色と一部消去という二段階方式であり、更に一部消去に要する加熱時間が非常に長く、高速処理という点でも問題が残し、実用上不都合な点がまだまだ多い。

【0011】以上のように、多色感熱記録への要望は大きく、研究が盛んに行われているが、実用的に満足できる材料は、未だ見出し出されていないのが現状である。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の課題は、安定な発消色コントラストを持ち、また日常生活においても実用上問題のない画像安定性を持ち、更には高速印字・消去可能な可逆性多色感熱記録材料、およびその画像記録方法に関して実用上有用な、具体的には、感熱記録以外の記録情報を兼ね備えた材料を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明者は、この課題を解決するため研究を行った結果、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体と電子受容性化合物を用いた可逆性感熱発色組成物を支持体上に複数設けた可逆性多色感熱記録材料において、支持体中空ポリエステル構造を有するシートを用い、更には磁気記録情報などの非感熱記録手段を付帯することで、本発明を完成するに至った。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明によれば、発色色調の異なる2種以上の可逆性感熱発色組成物を支持体上の同一面に積層して設けてなる可逆性多色感熱記録材料において、該支持体が中空ポリエステル構造であることを特徴

とする可逆性多色感熱記録材料が提供される。また本発明によれば、上記感熱発色組成物と支持体の間にアンダーコート層を有することを特徴とする可逆性多色感熱記録材料が提供される。更に本発明によれば、ポリエチレンテレフタレートフィルム的一方の面に磁気記録層を設け、それとは異なる他方の面と上記の可逆性多色感熱記録材料の該感熱発色組成物を設けた面とは異なる面を貼り合わせたことを特徴とする可逆性多色感熱記録材料が提供される。

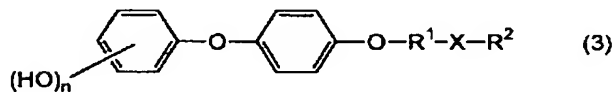
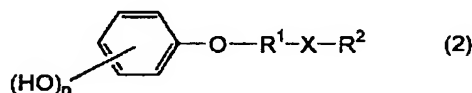
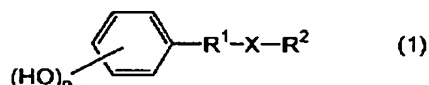
10 【0015】本発明に好ましく用いられる電子受容性化合物、電子供与性染料前駆体、および消色調節剤は、特願2000-66145号明細書に記載されている。

【0016】以下に、本発明に好ましく用いられ電子受容性化合物、電子供与性染料前駆体、および消色調節剤について述べる。

【0017】電子受容性化合物としては二種以上を使用し、例えば可逆性二色感熱記録材料である場合、下記一般式(1)と(2)、あるいは一般式(1)と(3)の組み合わせることが好ましい。

20 【0018】

【化1】



【0019】式中、nは1以上3以下の整数を、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を、Xは両末端に炭化水素基を含まないCONH-結合を最小構成単位とする二価の基を表し、R²は鎖中にヘテロ原子を有しても良い炭素数1から24の炭化水素基を表す。

【0020】式中、R¹は炭素数1から18の二価の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数1から12の二価の炭化水素基である。R²は炭素数1から24の炭化水素基を表すが、好ましくは炭素数6から22の炭化水素基である。特に一般式(3)においては、鎖中に酸素原子、或いは硫黄原子を有している場合、含有する原子の数は1つが好ましい。更に、式中のR¹とR²との炭素数の和が11以上35以下である場合が特に好ましい。R¹及びR²は具体的には主として、各々アルキレン基及びアルキル基を表すが、それぞれその基中に芳香環を含ん

でもよく、特にR¹の場合は芳香環のみでもよい。一方、式中のXは少なくとも-CONH-結合を一つ以上持つ二価の基を表わすが、その具体例としては、アミド(-CONH-、-NHCO-)、尿素(-NHCONH-)、ウレタン(-NHCOO-、-OCONH-)、ジアシルアミン(-CONHCO-)、ジアシルヒドラジド(-CONHNHCO-)、しゅう酸ジアミド(-NHCOCONH-)、アシル尿素(-CONHCONH-、-NHCONHCO-)、3-アシルカルバジン酸エステル(-CONHNHCOO-)、セミカルバジド(-NHCONHNH-)、アシルセミカルバジド(-CONHNHCONH-)、ジアシルアミノメタン(-CONHCH₂NHCO-)、1-アシルアミノ-1-ウレイドメタン(-CONHCH₂NHCONH-)、マロンアミド(-NHCOCH₂CONH-)等の基が挙げられる。

【0021】本発明の一方に好ましく用いる、一般式(1)～(3)で表される電子受容性化合物の具体例としては、下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、化合物の具体的合成法は、特開平7-179043号公報、特願平11-69787号明細書、特願平11-227314号明細書等に記載されている。

【0022】一般式(1)である例としては、N-n-ドデシル-2-(p-ヒドロキシフェニル)アセトアミド、N-n-オクタデシル-2-(p-ヒドロキシフェニル)アセトアミド、N-n-デシル-3-(p-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド、N-n-オクタデシル-3-(p-ヒドロキシフェニル)プロパンアミド、N-n-オクタデシル-6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサナミド、N-n-デシル-11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカンアミド、N-(p-n-オクチルフェニル)-6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサナミド、N-n-オクタデシル-p-(p-ヒドロキシフェニル)ベンズアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メチル-n-ドデカンアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)メチル-n-オクタデカンアミド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-n-オクタデカンアミド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキシル]-n-デカンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル]-n-オクタデカンアミド、

【0023】N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(3,4-ジヒドロキシフェニル)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキシル]-N'-n-デシル尿素、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フ

エニル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[10-(p-ヒドロキシフェニル)デシル]-N'-n-デシル尿素、

【0024】N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]カルバミン酸-n-オクタデシル、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキシル]カルバミン酸-n-テトラデシル、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル]カルバミン酸-n-ドデシル、N-n-オクタデシルカルバミン酸-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]、N-n-デシルカルバミン酸-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデシル]、N-n-テトラデシルカルバミン酸-[p-(p-ヒドロキシフェニル)フェニル]、

【0025】N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノイル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]-N-(p-n-オクチルベンゾイル)アミン、

【0026】N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-ドデカノヒドラジド、N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-(p-ヒドロキシフェニル)ヘキサノ]-N'-(p-n-オクチルベンゾ)ヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-デカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-(6-フェニル)ヘキサノヒドラジド、N-[11-(3,4,5-トリヒドロキシフェニル)ウンデカノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[p-(p-ヒドロキシフェニル)メチル]ベンゾ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、

【0027】N-[2-(p-ヒドロキシフェニル)エチル]-N'-n-テトラデシルオキサミド、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピル]-N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェニル)プロピル]-N'-n-オクタデシルオキサミド、N-[11-(p-ヒドロキシフェニル)

ウンデシル] -N' -n-デシルオキサミド、N- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N' -n-オクタデシルオキサミド、

【0028】N- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -N' -n-ドデシル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [3- (p-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [p- (p-ヒドロキシフェニル) ベンゾイル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N' -n-ドデカノイル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N' -n-オクタデカノイル尿素、N- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N' -n-オクタデカノイル尿素、

【0029】3- [3- (p-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] カルバジン酸-n-オクタデシル、3- [11- (p-ヒドロキシフェニル) ウンデカノイル] カルバジン酸-n-デシル、4- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [3- (p-ヒドロキシフェニル) プロピオニル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [11- (p-ヒドロキシフェニル) ウンデカノイル] -4-n-デシルセミカルバジド、1- [p- (p-ヒドロキシフェニル) ベンゾイル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-テトラデカノイルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、4- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、

【0030】1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-n-ドデカノイルアミノメタン、1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [3- (p-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [11- (p-ヒドロキシフェニル) ウンデカンアミド] -1-n-ドデカノイルアミノメタン、1- [p- (p-ヒドロキシフェニル) ベンズアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、

【0031】1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1- (N' -n-ドデシルウレイド) メタン、1- [2- (p-ヒドロキシフェニル) アセトアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- [3- (p-ヒドロキシフェニル) プロパンアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- [11- (p-ヒドロキシフェニル) ウンデカンアミド] -1- (N' -n-デシルウレイド) メタン、1- [p- (p-ヒドロキシフェニル) ベンズアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- {N' - [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] ウレイド} -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- {N' - [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] ウレイド} -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、

【0032】N- [2- (p-ヒドロキシフェニル) エチル] -N' -n-オクタデシルマロンアミド、N- [p- (p-ヒドロキシフェニル) フェニル] -N' -n-オクタデシルマロンアミド等が挙げられる。

20 【0033】次に、一般式(2)である例としては、N-n-ドデシル-2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセトアミド、N-n-オクタデシル-2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセトアミド、N-n-デシル-3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロパンアミド、N-n-オクタデシル-3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロパンアミド、N-n-オクタデシル-6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサンアミド、N-n-デシル-11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカンアミド、N- (p-n-オクチルフェニル) -6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサンアミド、N-n-オクタデシル-p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンズアミド、N- (p-ヒドロキシフェノキシ) メチル-10-ウンデセンアミド、N- (p-ヒドロキシフェノキシ) メチル-n-オクタデカンアミド、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -n-オクタデカンアミド、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキシル] -10-ウンデセンアミド、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -n-オクタデカンアミド、

40 【0034】N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -N' -n-テトラデシル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [2- (3, 4-ジヒドロキシフェノキシ) エチル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキシル] -N' -n-デシル尿素、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [10- (p-ヒドロキシフェノキシ) デシル] -N' -n-デシル尿素、

50 【0035】N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ)

エチル] カルバミン酸-n-オクタデシル、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキシル] カルバミン酸-n-テトラデシル、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] カルバミン酸-n-ドデシル、N-n-オクタデシルカルバミン酸- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル]、N-n-デシルカルバミン酸- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデシル]、N-n-テトラデシルカルバミン酸- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル]、

【0036】 N- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオニル] -N-n-オクタデカノイルアミン、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサノイル] -N-n-オクタデカノイルアミン、N- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオニル] -N- (p-n-オクチルベンゾイル) アミン、

【0037】 N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセト] -N'-n-ドデカノヒドラジド、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセト] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオノ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [3- (3, 4-ジヒドロキシフェノキシ) プロピオノ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサノ] -N'-n-テトラデカノヒドラジド、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサノ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [6- (p-ヒドロキシフェノキシ) ヘキサノ] -N'- (p-n-オクチルベンゾ) ヒドラジド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ-N'-n-デカノヒドラジド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ-N'-10-ウンデセノイルヒドラジド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ-N'- (6-フェニル) ヘキサノヒドラジド、N- [11- (3, 4, 5-トリヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾ] -N'-n-オクタデカノヒドラジド、

【0038】 N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -N'-n-テトラデシルオキサミド、N- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピル] -N'-n-オクタデシルオキサミド、N- [3- (3, 4-ジヒドロキシフェノキシ) プロピル] -N'-n-オクタデシルオキサミド、N- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデシル] -N'-n-デシルオキサミド、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -N'-n-オクタデシルオキサミド、

ル] -N'-n-オクタデシルオキサミド、

【0039】 N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセチル] -N'-n-ドデシル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセチル] -N'-n-オクタデシル尿素、N- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオニル] -N'-n-オクタデシル尿素、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾイル] -N'-n-オクタデシル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -N'-n-ドデカノイル尿素、N- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -N'-n-オクタデカノイル尿素、N- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -N'-n-オクタデカノイル尿素、

【0040】 3- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオニル] カルバジン酸-n-オクタデシル、3- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノイル] カルバジン酸-n-デシル、4- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -1-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロピオニル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカノイル] -4-n-デシルセミカルバジド、1- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンゾイル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -1-n-テトラデカノイルセミカルバジド、4- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) エチル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、4- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、

【0041】 1- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセトアミド] -1-n-ドデカノイルアミノメタン、1- [2- (p-ヒドロキシフェノキシ) アセトアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [3- (p-ヒドロキシフェノキシ) プロパンアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [11- (p-ヒドロキシフェノキシ) ウンデカンアミド] -1-n-デカノイルアミノメタン、1- [p- (p-ヒドロキシフェノキシ) ベンズアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、

【0042】1-[2-(p-ヒドロキシフェノキシ)アセトアミド]-1-(N'-n-ドデシルウレイド)メタン、1-[2-(p-ヒドロキシフェノキシ)アセトアミド]-1-(N'-n-オクタデシルウレイド)メタン、1-[3-(p-ヒドロキシフェノキシ)プロパンアミド]-1-(N'-n-オクタデシルウレイド)メタン、1-[11-(p-ヒドロキシフェノキシ)ウンデカンアミド]-1-(N'-n-デシルウレイド)メタン、1-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)ベンズアミド]-1-(N'-n-オクタデシルウレイド)メタン、1-[N'-[2-(p-ヒドロキシフェノキシ)エチル]ウレイド]-1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1-[N'-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ウレイド]-1-n-オクタデカノイルアミノメタン、

【0043】N-[2-(p-ヒドロキシフェノキシ)エチル]-N'-n-オクタデシルマロンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]-N'-n-オクタデシルマロンアミド等が挙げられる。

【0044】最後に、一般式(3)である例としては、N-n-ドデシル-2-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]アセトアミド、N-n-オクタデシル-2-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]アセトアミド、N-n-デシル-3-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]プロパンアミド、N-n-オクタデシル-3-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]プロパンアミド、N-n-オクタデシル-6-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]ヘキサナミド、N-n-デシル-11-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]ウンデカンアミド、N-(p-n-オクチルフェニル)-6-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]ヘキサナミド、N-n-オクタデシル-p-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]ベンズアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]メチル-n-ドデカンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]メチル-n-オクタデカンアミド、N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]-n-オクタデカンアミド、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキシル]-n-デカンアミド、N-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}フェニル]-n-オクタデカンアミド、

【0045】N-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]メチル-3-(n-ドデシルチオ)プロパンアミド、N-[p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ]メチル-2-(n-オクタデシルチオ)アセトアミド、N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]-2-(n-オクタデシルオキシ)アセトアミド、N-[6-{p-(p-ヒドロキシ

シフェノキシ)フェノキシ]ヘキシル]-11-(n-デシルオキシ)ウンデカンアミド、N-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}フェニル]-11-(n-オクタデシルオキシ)ウンデカンアミド、

【0046】N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]-N'-n-テトラデシル尿素、N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[2-(3,4-ジヒドロキシフェノキシ)エチル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキシル]-N'-n-デシル尿素、N-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}フェニル]-N'-n-オクタデシル尿素、N-[10-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}デシル]-N'-n-デシル尿素、

【0047】N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]カルバミン酸-n-オクタデシル、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキシル]カルバミン酸-n-テトラデシル、N-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}フェニル]カルバミン酸-n-ドデシル、N-n-オクタデシルカルバミン酸-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}エチル]、N-n-デシルカルバミン酸-[11-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ウンデシル]、N-n-テトラデシルカルバミン酸-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}フェニル]、

【0048】N-[3-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}プロピオニル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキサノイル]-N-n-オクタデカノイルアミン、N-[3-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}プロピオニル]-N-(p-n-オクチルベンゾイル)アミン、

【0049】N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}アセト]-N'-n-ドデカノヒドラジド、N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}アセト]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[3-(3,4-ジヒドロキシフェノキシ)プロピオノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキサノ]-N'-n-テトラデカノヒドラジド、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキサノ]-N'-n-オクタデカノヒドラジド、N-[6-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ}ヘキサノ]-N'-n-オクタ

10

20

30

40

50

チルベンゾ) ヒドラジド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノ-N' -n-デカノヒドラジド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノ-N' -n-ドデカノヒドラジド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノ-N' -n-テトラデカノヒドラジド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノ-N' -n-オクタデカノヒドラジド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノ-N' -n-ヘキサノヒドラジド、N- [11- (3, 4, 5-トリヒドロキシフェノキシ) ウンデカノ] -N' -n-オクタデカノヒドラジド、N- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ベンゾ] -N' -n-オクタデカノヒドラジド、
 【0050】 N- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -N' -n-テトラデシルオキサミド、N- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロピル] -N' -n-オクタデシルオキサミド、N- [3- (3, 4-ジヒドロキシフェノキシ) プロピル] -N' -n-オクタデシルオキサミド、N- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデシル] -N' -n-デシルオキサミド、N- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル] -N' -n-オクタデシルオキサミド、
 【0051】 N- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセチル] -N' -n-ドデシル尿素、N- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセチル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロピオニル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ベンゾイル] -N' -n-オクタデシル尿素、N- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -N' -n-ドデカノイル尿素、N- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -N' -n-オクタデカノイル尿素、N- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル] -N' -n-オクタデカノイル尿素、
 【0052】 3- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロピオニル] カルバジン酸-n-オクタデシル、3- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノイル] カルバジン酸-n-デシル、4- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -1-n-テトラデシルセミカルバジド、4- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -1-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル] -1-n-テトラ

デシルセミカルバジド、1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセチル] -4-n-テトラデシルセミカルバジド、1- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロピオニル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、1- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカノイル] -4-n-デシルセミカルバジド、1- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ベンゾイル] -4-n-オクタデシルセミカルバジド、4- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -1-n-テトラデカノイルセミカルバジド、4- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、4- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル] -1-n-オクタデカノイルセミカルバジド、
 【0053】 1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセトアミド] -1-n-ドデカノイルアミノメタン、1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセトアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロパンアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカンアミド] -1-n-デカノイルアミノメタン、1- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ベンゾアミド] -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、
 【0054】 1- [2- {p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェノキシ} アセトアミド] -1- (N' -n-ドデシルウレイド) メタン、1- [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} アセトアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- [3- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} プロパンアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- [11- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ウンデカンアミド] -1- (N' -n-デシルウレイド) メタン、1- [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} ベンゾアミド] -1- (N' -n-オクタデシルウレイド) メタン、1- {N' - [2- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル] ウレイド} -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、1- {N' - [p- {p- (p-ヒドロキシフェノキシ)

フェノキシ} フェニル] ウレイド) -1-n-オクタデカノイルアミノメタン、

【0055】N-[2-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} エチル]-N'-n-オクタデシルマロンアミド、N-[p-{p-(p-ヒドロキシフェノキシ) フェノキシ} フェニル]-N'-n-オクタデシルマロンアミド等が挙げられる。

【0056】本発明の可逆性感熱発色組成物における、通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体に対する電子受容性化合物の使用量は、5~5000重量%、好ましくは10~3000重量%である。

【0057】本発明に用いられる通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体としては、一般に感圧記録紙や感熱記録紙等に用いられるものに代表されるが、特に制限されるものではない。具体的な例としては、例えば下記に挙げるものなどがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0058】(1) トリアリールメタン系化合物

3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(クリスタルバイオレットラクトン)、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-

(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-7-アザフタリド、3-[(4-エチル-4-フェニル)アミノ-2-エトキシフェニル]-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)-4-アザフタリド、3-(p-ジメチルアミノフェニル)-3-(2-フェニルインドール-3-イル)フタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(1, 2-ジメチルインドール-3-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(9-エチルカルバゾール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(2-フェニルインドール-3-イル)-5-ジメチルアミノフタリド、3-p-ジメチルアミノフェニル-3

(1-メチルピロール-2-イル)-6-ジメチルアミノフタリド、3, 3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-4-アザフタリド等。

【0059】(2) ジフェニルメタン系化合物

4, 4'-ビス(ジメチルアミノフェニル)ベンズヒドリルベンジルエーテル、N-クロロフェニルロイコオラミン、N-2, 4, 5-トリクロロフェニルロイコオラミン等。

【0060】(3) キサンテン系化合物

10 ローダミンBアニリノラクタム、ローダミンB-p-クロロアニリノラクタム、3-ジエチルアミノ-7-ジベンジルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-オクチルアミノフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-フェニルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、3-ジエチルアミノ-6-クロロ-7-メチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(3, 4-ジクロロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、

20 【0061】3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-ピペリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-トリル)アミノ-6-メチル-7-フェネチルフルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(4-ニトロアニリノ)フルオラン、3-ジエチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-7-(2-クロロアニリノ)フルオラン、3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-プロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-イソアミル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-メチル-N-シクロヘキシル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、3-(N-エチル-N-テトラヒドロフリル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン等。

【0062】(4) チアジン系化合物

ベンゾイルロイコメチレンブルー、p-ニトロベンゾイルロイコメチレンブルー等。

40 【0063】(5) スピロ系化合物

3-メチルスピロジナフトピラン、3-エチルスピロジナフトピラン、3, 3'-ジクロロスピロジナフトピラン、3-ベンジルスピロジナフトピラン、3-メチルナフト-(3-メトキシベンゾ)スピロピラン、3-プロピルスピロベンゾピラン等。

【0064】前記通常無色ないし淡色の電子供与性染料前駆体は単独でも、または2種以上を混合して使用してもよい。

50 【0065】本発明の可逆性多色感熱記録材料の製造方法の具体例としては、電子供与性染料前駆体と電子受容

性化合物である可逆性顔色剤を主成分とし、支持体上に塗布して可逆性感熱記録層を形成する方法が挙げられる。

【0066】本発明の可逆性多色感熱記録材料の塗液作製方法としては、各々の化合物を単独で溶媒に溶解もしくは分散媒に分散してから混合する方法、各々の化合物を混ぜ合わせてから溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法、各々の化合物を加熱溶解し均一化した後冷却し、溶媒に溶解もしくは分散媒に分散する方法等が挙げられるが、特に限定されるものではない。分散時には必要なら分散剤を用いてもよい。水を分散媒として使う場合の分散剤としてはポリビニルアルコール等の水溶性高分子や各種の界面活性剤が利用できる。水系の分散の際は、エタノール等の水溶性有機溶媒を混合してもよい。この他に炭化水素類に代表される有機溶媒が分散媒の場合、レシチンや燐酸エステル類等を分散剤に用いてもよい。

【0067】また、可逆性感熱記録層の強度を向上する等の目的でバインダーを可逆性感熱記録層中に添加する事も可能である。バインダーの具体例としては、デンプン類、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、カゼイン、ポリビニルアルコール、変性ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸アミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸 3 元共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩、エチレン/無水マレイン酸共重合体のアルカリ塩等の水溶性高分子、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリル酸エステル、スチレン/ブタジエン共重合体、アクリロニトリル/ブタジエン共重合体、アクリル酸メチル/ブタジエン共重合体、エチレン/酢酸ビニル共重合体、エチレン/塩化ビニル共重合体、ポリ塩化ビニル、エチレン/塩化ビニリデン共重合体、ポリ塩化ビニリデン等のラテックス類が挙げられる。これらのバインダーの役割は、組成物の各素材が印字、消去の熱印加によって片寄ることなく均一に分散した状態を保つことにある。したがって、バインダー樹脂には耐熱性の高い樹脂を用いることが好ましい。最近になって、プリペイドカード、ストアードカードといった付加価値の高い可逆性感熱記録材料が用いられることが多くなり、それに伴い、耐熱性、耐水性、さらには接着性といった高耐久品が要求されるようになってきている。このような要求に対しては、硬化性樹脂は特に好ましい。

【0068】硬化性樹脂としては、例えば熱硬化性樹脂、電子線硬化樹脂、紫外線硬化樹脂等が挙げられる。熱硬化性樹脂としては、例えばフェノキシ樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、セルロースアセートプロピオネート樹脂等の水酸基、カルボキシル基が架橋剤と反応し、硬化するものが挙げられる。この際の架橋剤として

は、例えば、イソシアネート類、アミン類、フェノール類、エポキシ類等が挙げられる。

【0069】電子線および硬化線樹脂に用いられるモノマーとしては、アクリル系に代表される単官能性モノマー、二官能モノマー、多官能モノマー等が挙げられるが、特に紫外線架橋の際には光重合開始剤、光重合促進剤を用いる。

【0070】また、可逆性感熱発色組成物の消色温度を調節するための消色調節剤として、例えば、特開平 9-48175 号公報、同 9-300820 号公報、同 10-44607 号公報に記載されている化合物を可逆性感熱記録層中に含有させることもできる。60℃～200℃の融点を有するものが好ましく、特に 80℃～180℃の融点を有するものが好ましい。

【0071】本発明に好ましく使用される消色調節剤の具体例としては次の化合物が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0072】N-(3-ジエチルアミノプロピル)-1-デシルチオウンデカンアミド、N-(3-ジエチルアミノプロピル)カルバミド酸-11-ドデシルチオウンデシル、N-(2-オクタデシルチオエチル)カルバミド酸-6-ジエチルアミノヘキシル、N-6-ジメチルアミノカプロノ-N'-3-ドデシルチオプロピオノヒドラジド、N-オクタデシルカルバミド酸-2-(1-ピロリジニル)エチル、N-3-ピロリジニルプロピオノ-N'-オクタデカノヒドラジド、N-5-1H-テトラゾリル-N'-10-デシルチオデシルウレア、N-テトラデシルスクシンイミド、N-ヘキサデシルスクシンイミド、オクタデシルスクシンイミド、N-ドコシルスクシンイミド、N-ドデシルグルタルイミド、N-(4-ヘプチルフェニル)グルタルイミド、N-テトラデシルグルタルイミド、N-ヘキサデシルグルタルイミド、N-オクタデシルグルタルイミド、オクタデカノヒドラジド、ドコサノヒドラジド、3-(ドコシルチオ)プロピオノヒドラジド、11-(オクタデシルチオ)ウンデカノヒドラジド、1-メチル-2-テトラデシルピラゾリウム トシレート、1-メチル-3-オクタデシルイミダゾリウム トシレート、3-オクタデシルチアゾリウム プロマイド、1-オクタデシルピリジニウム トシレート、1-ヘキサデシルピリジニウム トシレート、1-ヘキサデシルピリジニウム クロライド等が挙げられる。

【0073】更に、同様の消色調整の目的で、一般の感熱記録紙に用いられている増感剤を使用することもできる。これらの化合物としては、N-ヒドロキシメチルスチアリン酸アミド、ベヘン酸アミド、ステアリン酸アミド、パルミチン酸アミドなどのワックス類、2-ベンジルオキシナフタレン等のナフトール誘導体、p-ベンジルビフェニル、4-アリルオキシビフェニル等のビフェニル誘導体、1, 2-ビス(3-メチルフェノキシ)エ

タン、2, 2'-ビス(4-メトキシフェノキシ)ジエチルエーテル、ビス(4-メトキシフェニル)エーテル等のポリエーテル化合物、炭酸ジフェニル、シュウ酸ジベンジル、シュウ酸ビス(p-メチルベンジル)エステル等の炭酸またはシュウ酸ジエステル誘導体等があげられ、2種以上併用して添加することもできる。

【0074】本発明に係わる2種の可逆性感熱記録層の熱導電性の差異を大きくするために、中間層を設けるか、あるいは少なくとも一方の可逆性感熱発色組成物をマイクロカプセルに内包することもできる。中間層は前記樹脂バインダーを使用できるほか、耐熱性樹脂フィルムを記録層上に貼り合わせることもできる。マイクロカプセル化はコアセルベーション法、界面重合法、インサイチュ法、スプレードライ法など公知の方法で行える。

【0075】本発明の可逆性多色感熱記録材料に用いられる支持体としては、中空ポリエステル構造を有するシートを用いるが、これを別の支持体と貼り合わせて用いることもできる。このような材料としては、ポリエチレンテレフタレートやポリプロピレン等の合成樹脂フィルム、ポリエチレン、ポリプロピレン等の合成樹脂をラミネートした紙、合成紙、金属箔、ガラス等、あるいはこれらを組み合わせた複合シートを目的に応じて任意に用いることができる。

【0076】一方、本発明の中空ポリエステル構造を有する支持体に水性塗布を行なう場合で、支持体の親水性が小さく、可逆性感熱記録層の塗布困難な場合は、コロナ放電等による表面の親水化処理やバインダーに用いるのと同様の水溶性高分子類を、支持体表面に塗布するなどの易接着処理してもよい。

【0077】本発明の可逆性多色感熱記録材料の層構成は、可逆性感熱記録層のみであっても良いし、可逆性感熱記録シートを支持体に貼り合わせたもののみであっても良いが、必要に応じて、可逆性感熱記録層上に保護層を設けることも、また、可逆性感熱記録層と支持体の間に水溶性高分子や白色ないし有色染顔料や中空粒子のいずれか一つ以上を含む中間層を設けることもできる。この場合、保護層および／または中間層は2層ないしは3層以上の複数の層から構成されていてもよい。可逆性感熱記録層も各成分を一層ずつに含有させたり、層別に配合比率を変化させたりして2層以上の多層にしてもよい。更に、可逆性感熱記録層中および／または他の層中および／または可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面に、電気的、光学的、磁氣的に情報が記録可能な材料を含んでも良い。また、可逆性感熱記録層が設けられている面と反対側の面にブロッキング防止、カール防止、帯電防止を目的としてバックコート層を設けることもできる。

【0078】なお、本発明における各層を支持体上に積層し、本発明の可逆性多色感熱記録材料を形成する方法は特に制限されるものではなく、従来の方法により形成

することができる。例えば、エアナイフコーター、ブレードコーター、バーコーター、カーテンコーター等の塗抹装置、平版、凸版、凹版、フレキソ、グラビア、スクリーン、ホットメルト等の方式による各種印刷機等を用いる事が出来る。さらに通常の乾燥工程の他、UV照射・EB照射により各層を保持させることができる。

【0079】可逆性感熱記録層は、各成分を微粉碎して得られる各々の分散液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法、各成分を溶媒に溶解して得られる各々の溶液を混合し、支持体上に塗布乾燥する方法などにより得ることができる。乾燥条件は水等の分散媒ないし溶媒によっても異なる。この他に各成分を混合し加熱して可融分を溶融し熱時塗布する方法もある。

【0080】また、可逆性感熱記録層及び／または保護層及び／または中間層には、ケイソウ土、タルク、カオリン、焼成カオリン、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化ケイ素、水酸化アルミニウム、尿素-ホルマリン樹脂等の顔料、その他に、ヘッド摩耗防止、スティッキング防止等の目的でステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム等の高級脂肪酸金属塩、パラフィン、酸化パラフィン、ポリエチレン、酸化ポリエチレン、ステアリン酸アミド、カスターワックス等のワックス類を、また、ジオクチルスルホはく酸ナトリウム等の分散剤、さらに界面活性剤、蛍光染料、紫外線吸収剤などを含有させることもできる。

【0081】次に、本発明の可逆性多色感熱記録材料の発色及び消色方法について述べる。本発明の可逆性感熱発色組成物のうち、結晶化速度の遅い組成物については、加熱に引き続き急速な冷却が起これば発色し、更には結晶化速度の速い組成物が発色しない加温状態で加熱印字することで可能となる。このような条件を得る方法としては、例えばサーマルヘッド、熱ロール、熱スタンプ、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター及びタングステンランプ、ハロゲンランプ等の光源などからの輻射熱等を用いて本発明の可逆性多色感熱記録材料を加温しながら、サーマルヘッド、レーザー光等による加熱印字がある。一方、結晶化速度の速い組成物の発色を行うには、加熱に引き続き急速な冷却が起これば良く、例えばサーマルヘッド、レーザー光等による加熱により可能である。この時、前記結晶化速度の遅い組成物が発色しない程度のエネルギーを印加することにより、それぞれの単独色が得られる。又、従来の可逆性感熱記録材料と同様、加熱後ゆっくり冷却すれば消色し、例えばサーマルヘッド、熱ロール、熱スタンプ、高周波加熱、熱風、電熱ヒーター及びタングステンランプ、ハロゲンランプ等の光源などからの輻射熱等を用いることにより行うことができる。

【0082】本発明の発現機構は、これに拘泥されるものではないが以下の通りに考える。即ち、本発明による可逆性多色感熱記録材料は、可逆性感熱発色組成物の発

色状態が消色状態になるとき、少なくとも2種以上の可逆性顔色剤の結晶化速度が異なることを特徴としている。本発明の可逆性多色感熱記録材料で使用される、結晶化速度が遅い可逆性感熱発色組成物（S組成物）は、その中に含まれる可逆性顔色剤の融点以上で加熱・溶融すると室温まで放冷された状態でも安定に発色体を形成している。この時のX線回折（Cu-K α ）の測定結果を図1中の（a）に示す。この発色体は明らかな回折ピークを示さないことから、アモルファス構造体（A構造体）であると考えられる。次いで、この発色体を可逆性顔色剤の融点以下に存在する消色温度領域で加熱し室温まで放冷すると消色体を形成する。この時、図1中

（b）から明かなように、消色体は結晶の回折ピークを有しており、結晶構造体（C構造体）で存在すると考えられる。一方、本発明で好ましく使用される結晶化速度が速い可逆性感熱発色組成物（R組成物）は、可逆性顔色剤の融点以上で加熱・溶融した後、室温まで放冷しても、発色体は形成しない。このR組成物の発色体を得るためには前記のS組成物よりも冷却速度を速くする必要がある。R組成物の発色体のX線回折を図2中の

（a）に示す。この発色体はS組成物とは明らかに異なり、回折ピークを有する構造であることが認められる。この発色体は、図2中（b）の消色体のC構造体とは明らかに異なることから、ラメラ構造体（L構造体）であると考えられる。発色体がL構造体をとる組成物は一般的に示差走査熱量分析（DSC）によって、発色体の昇温過程で発熱ピークを示さない。すなわち、発色体であるにもかかわらずL構造体は、少ない熱エネルギーの授受で瞬時にC構造体に構造転移することを示唆している。よってこのような組成物を組み合わせることで、一方のみの組成物を発色させ、更には両方の組成物を同一温度で消去することが可能になったわけである。

【0083】

【実施例】以下、実施例によって本発明を更に詳しく説明する。

【0084】実施例1

可逆性顔色剤であるN-[11-(p-ヒドロキシフェノキシ)ウンデカノ]-N'-デカノヒドラジド4部と電子供与性染料前駆体である3-ジエチルアミノフェニル-7-フェノキシフルオラン1部を180℃のホットプレート上で混融し、発色状態を得た。この発色状態から、冷却速度を変化させて25℃まで冷却し、サンプルを得た。サンプルごとのX線回折（Cu-K α ）を測定し、前記結晶構造体が確認された冷却速度をその組成物の結晶化速度とした。その結果、組成物の結晶化速度は5℃/sec.であった。

【0085】実施例2

実施例1と同様にして測定した結果、N-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-オクタデカノヒドラジドと3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキ

シフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリドからなる組成物の結晶化速度は180℃/sec.であった。

【0086】実施例3

実施例2で用いた発色状態の混合物の示差走査熱量分析を測定したところ、昇温過程で発熱ピークを示さなかった。

【0087】上記の結果から、結晶化速度の遅い実施例1をS組成物、結晶化速度の速い実施例2をR組成物として以下に示すように可逆性感熱塗液を作製した。

【0088】実施例4

（A）S組成物含有可逆性感熱塗液の作製

3-ジエチルアミノフェニル-7-フェノキシフルオラン30部とN-[11-(p-ヒドロキシフェノキシ)ウンデカノ]-N'-デカノヒドラジド100部を8%ポリビニルアセタール（積水化学工業製、BL-1、アセタール化度63モル%）のテトラヒドロフラン（THF）溶液9100部と共にペイントコンディショナーで粉砕し、可逆性感熱分散液（A液）を得た。

【0089】（B）R組成物含有可逆性感熱塗液の作製
3-(4-ジエチルアミノ-2-エトキシフェニル)-3-(1-エチル-2-メチルインドール-3-イル)フタリド30部とN-[3-(p-ヒドロキシフェニル)プロピオノ]-N'-オクタデカノヒドラジド100部およびN-オクタデシルスクシンイミド5部を8%ポリビニルアセタール（積水化学工業製、BL-1、アセタール化度63モル%）のテトラヒドロフラン（THF）溶液9100部と共にペイントコンディショナーで粉砕し、可逆性感熱分散液（B液）を得た。

【0090】（C）可逆性感熱記録層（A液）の塗工
（A）で作製したA液にコロネートL（日本ポリウレタン株式会社製）29部を加えた後、支持体に気泡を有する発泡ペットであるルミラーE62#188（東レ株式会社製）に、固形分塗抹量6.0g/m²となる様に塗抹した。60℃で24時間乾燥し、スーパーカレンダーで処理して可逆性感熱記録層を得た。

【0091】（D）中間層の塗工

8%ポリビニルアセタール（積水化学工業製、BL-1、アセタール化度63モル%）のテトラヒドロフラン（THF）溶液9100部にコロネートL29部を混合し、（C）で塗抹した記録層上に、固形分塗抹量10.0g/m²となる様に塗抹した。60℃で24時間乾燥し、スーパーカレンダーで処理して中間層を得た。

【0092】（E）可逆性感熱記録層（B液）の塗工

（D）で作製した塗工シート上に、（B）で作製したB液にコロネートL29部を加えた後、固形分塗抹量4.5g/m²となる様に塗抹した。60℃で24時間乾燥し、スーパーカレンダーで処理して可逆性多色感熱記録材料を得た。

【0093】実施例5

(F) アンダーコート層を有する可逆性多色感熱記録材料の作製

実施例 1 で使用したルミラー E 6 2 に、中間層で使用した塗液を、アンダーコート塗液として固形分塗抹量 1.0 g/m^2 となる様に塗抹した。60℃で24時間乾燥後、実施例 1 と同様にして可逆性多色感熱記録材料を得た。

【0094】実施例 6

(G) 磁気記録層を有する可逆性多色感熱記録材料の作製

(E) で作製した塗工シートの感熱記録層塗抹面とは異なる他方の面上に、バイロン 300 (東洋紡株式会社製) を固形分塗抹量 2.0 g/m^2 となる様に塗抹した。この接着剤塗抹面と、一方で、膜厚約 $125 \mu\text{m}$ のポリエチレンテレフタレート (PET) シートの一方の面に磁気記録層を設けた面とは異なる他方の面を重ね合わせ、130℃、 2.0 Kg/f の条件下でヒートローラーを通して圧着、可逆性多色感熱記録材料を得た。

【0095】比較例

実施例 1 で使用したルミラー E 6 2 # 188 を、白色顔料として酸化チタンを有する白色 PET であるルミラー E 2 2 # 188 に変更した他は実施例 1 と同様にして可逆性多色感熱記録材料を得た。

【0096】試験 1 (S 組成物の発色性)

実施例 4～6 および比較例で得た可逆性多色感熱記録材料を、九州松下電器 (株) 製 CARD READER WRITER KUR-3071 を用いて、消去バーを 120℃で駆動しながら印字エネルギー 0.826 mJ/dots 相当で印字したところ、本発明の実施例では鮮明な赤発色画像のみが得られた。それに対し比較例では、赤発色との混色画像となった。比較例の赤色単色画像を得るためには、消去バーが 160℃の温度を要し

た。この結果から本発明における可逆性多色感熱記録材料は、より低温で単色の画像を得ることが可能であることが判明した。

【0097】試験 2 (R 組成物の発色性)

試験 1 と同様に KUR-3071 を用いて、消去バーを駆動せずに、印字エネルギー 0.626 mJ/dots 相当で印字したところ、本発明、比較例とも鮮明な青発色画像のみが得られた。

【0098】試験 3 (多色画像の消去性)

試験 1 および 2 で得られた多色発色画像に、熱スタンプを用いて 1 秒間加熱したところ、本発明の実施例 4 は 120℃で赤発色・青発色の画像とも完全に消去された。一方、実施例 5 のアンダーコート層を設けた記録材料は 130℃で赤発色・青発色の画像とも完全に消去された。それに対し比較例では、120～130℃では赤発色画像が完全に消去できなかった。比較例の赤発色画像を完全に消去するためには 160℃の温度を要した。この結果から本発明における可逆性多色感熱記録材料は、より低温で発色状態にある全ての画像を、より低温で消去可能であることが判明した。

【0099】

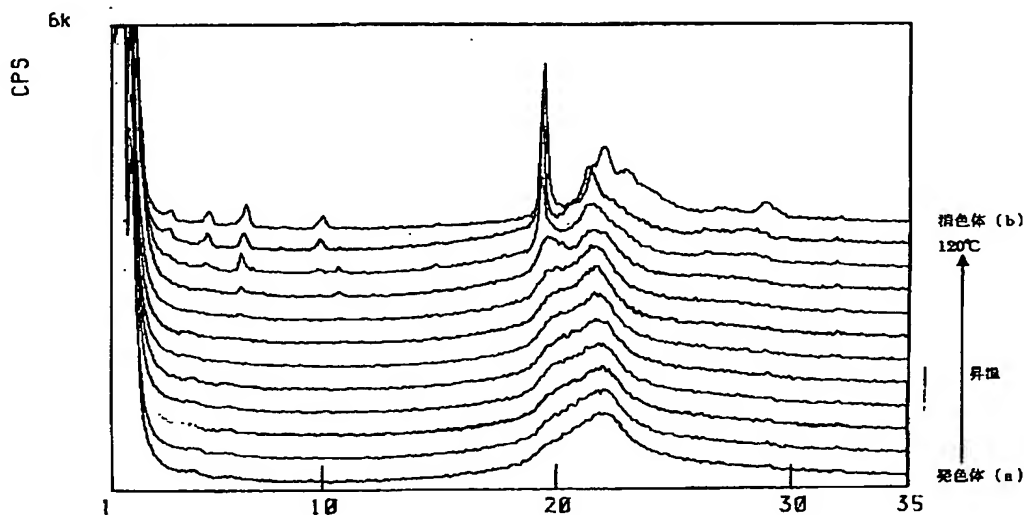
【発明の効果】以上試験の結果から、本発明は安定な発消色コントラストを持ち、また日常生活においても実用上問題のない画像安定性を持ち、更には高速印字・消去可能な可逆性多色感熱発色記録材料を提供することができた。

【図面の簡単な説明】

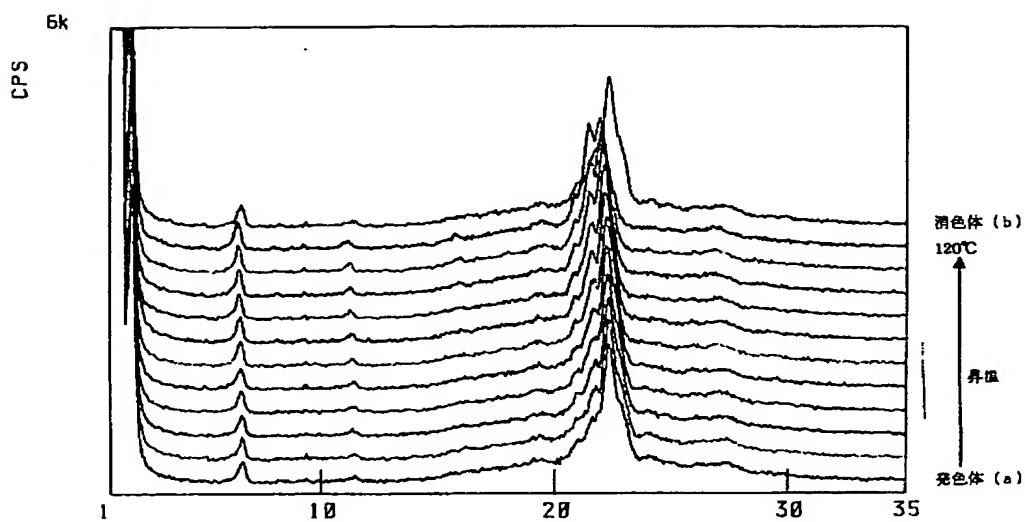
【図 1】本発明で用いる結晶化速度が遅い発色組成物 (S 組成物) の X 線回折図。

【図 2】本発明で用いる結晶化速度が速い発色組成物 (R 組成物) の X 線回折図。

【図 1】



【図 2】



BEST AVAILABLE COPY